



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 199 52 323 A 1**

⑤ Int. Cl.⁷:
C 09 D 183/07
C 09 D 1/00
B 29 C 33/56

⑲ Aktenzeichen: 199 52 323.1
⑳ Anmeldetag: 29. 10. 1999
㉑ Offenlegungstag: 3. 5. 2001

DE 199 52 323 A 1

⑦① Anmelder:
FEW Chemicals GmbH Wolfen, 06766 Wolfen, DE

⑦④ Vertreter:
v. Bezold & Sozien, 80799 München

⑦② Erfinder:
Roth, Christoph, Dr., 06118 Halle, DE; Auer,
Friedrich, Dr., 04509 Delitzsch, DE; Harenburg, Jens,
Dr., 06766 Wolfen, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤④ **Schutzschicht mit antiadhäsiven Eigenschaften**
⑤① Die Erfindung betrifft eine Beschichtungszusammensetzung zur Herstellung einer Schutzschicht für feste Werkstoffe, die deren Verkratzbarkeit verhindert und antiadhäsive Eigenschaften besitzt. Die Beschichtungszusammensetzung enthält 50 bis 80 Gew.-% aminofunktionelles Siliziumoxidsol, 10 bis 50 Gew.-% ungesättigte Vinylmonomeren mit mindestens zwei funktionellen Gruppen, 0,1 bis 20 Gew.-% fluorhaltige Carbonsäureester und 0,1 bis 5 Gew.-% Radikalbildner. Die Schicht läßt sich bei Temperaturen unter 100°C vernetzen, ist transparent und eignet sich als kratzfeste Antihafschicht.

DE 199 52 323 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Beschichtungszusammensetzungen zur Herstellung von Schutzschichten für feste Werkstoffe, z. B. Kunststoffe, Metalle, Glas, Holz, Keramik oder Papier, die die Verkratzbarkeit vermindern und die antiadhäsive Eigenschaften besitzen, sowie mit den Beschichtungszusammensetzungen hergestellte Schutzschichten.

Kunststoffe dominieren als leicht verarbeitbare Werkstoffe in vielen Bereichen der Technik sowie des täglichen Gebrauchs. Sie zeichnen sich u. a. durch einen geringen Preis, geringes Eigengewicht sowie durch geringe Korrosionsanfälligkeit aus. Ein wesentlicher Nachteil ist aber ihre geringe Härte, die ihre Einsetzbarkeit einschränkt bzw. ihre Gebrauchsdauer vermindert. Diese mangelhafte Härte führt beispielsweise zu einer leichten Verkratzbarkeit, die besonders bei transparenten Artikeln, wie beispielsweise Schutzscheiben oder optische Linsen, eine erhebliche Qualitätsminderung verursacht. Ein weiterer Nachteil ist, daß Verunreinigungen gut an Kunststoffen haften und nur schwer ohne Beschädigung der Oberfläche entfernbar sind.

Es sind zahlreiche Verfahren bekannt, durch Oberflächenmodifizierung der Kunststoffe diese Mängel zu unterdrücken. So wird in der EP 590 467 vorgeschlagen, durch plasma-chemische Behandlung Siliziumoxid aufzubringen. Dieses Verfahren erfordert aber einen sehr hohen technischen Aufwand und verbessert meist nur die Verkratzbarkeit. Technisch einfacher ist eine nachträgliche Aufbringung einer Metalloxidschicht durch Beschichtung aus flüssiger Phase. Als Metalloxide eignen sich dabei Oxidsole der Metalle Silizium, Aluminium, Zirkonium oder Titan, die in bekannter Weise auch durch Sol/Gel-Technologie hergestellt werden können. Beispiele dafür sind in den Patentschriften DE 29 17 440, US 3 650 808, 3 986 997, EP 450 625, EP 358 011 sowie in "J. of Non-Cryst. Solids" Bd. 121, 1990, S. 370 beschrieben. Diese Lackzusammensetzungen bedürfen aber meist eine Vernetzungstemperatur von über 100°C und sind deshalb nur begrenzt einsetzbar.

Durch Modifizierung der Metalloxidsole mit polymerisationsfähigen, ungesättigten Monomeren ist es möglich, solche Kratzfestbeschichtungen auch bei einer Temperatur < 100°C zu vernetzen. Die Vernetzung wird durch Zugabe von Radikalbildnern initiiert, die durch thermischen Zerfall oder durch UV-Bestrahlung freie Radikale bilden. Beispiele dafür sind in EP 450 625 und DE 197 19 948 beschrieben. Durch die Modifizierung mit den bekannten ungesättigten Verbindungen erfolgt aber eine deutliche Reduzierung der Härte und damit Kratzfestigkeit.

Zur Erzielung von antiadhäsiven Eigenschaften von Oberflächen sind ebenfalls zahlreiche Verfahren bekannt. Für Glasflächen wird vorgeschlagen, eine Behandlung mit Fluorsilanen, die gelöst in Lösungsmittel wie Toluol vorliegen, vorzunehmen (EP 577 951, EP 497 189, EP 641 843). Desweiteren können auch antiadhäsive Eigenschaften durch Bedampfung mit Fluorsilanen erzielt werden (DE 35 43 875). Solche Schichten sind aber nur sehr dünn und mechanisch nicht stabil, so daß bei mechanischer Beanspruchung die Oberfläche sehr schnell ihre antiadhäsive Wirkung verliert.

Es ist weiterhin bekannt, Metalle oder Kunststoffe mit Metalloxiden zu beschichten, die mit Fluorsilanen modifiziert sind. Beispiele dafür sind in DE 41 18 184 und DE 195 44 763 sowie in "J. Am. Ceram. Soc." 80, 1997, S. 3213 und "J. Non-Cryst. Solids" Bd. 121, 1990, S. 344 beschrieben. Durch den Einbau von Fluorsilanen wird aber die mechanische Festigkeit der Schichten teilweise erheblich vermindert.

Weiterhin verursachen die Fluorsilane häufig Benet-

zungsstörungen und sind nur in stark verdünnter Form anwendbar, so daß ebenfalls nur Schichten mit sehr geringen Schichtdicken realisierbar sind.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, neue Beschichtungszusammensetzungen zur Herstellung von Schutzschichten anzugeben, die die mechanische Verkratzbarkeit von Oberflächen reduzieren und gleichzeitig antiadhäsive Eigenschaften besitzen. Die Schichten sollen insbesondere bei einer Trocknungstemperatur unter 100°C vernetzbar sein, eine hohe Transparenz besitzen und gut auf Kunststoffen und Metallen haften.

Diese Aufgabe wird durch Beschichtungszusammensetzungen und Schutzschichten mit den Merkmalen gemäß den Patentansprüchen 1 bzw. 4 gelöst. Vorteilhafte Ausführungsformen und Verwendungen der Erfindung ergeben sich aus den abhängigen Ansprüchen.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe insbesondere mit einer Schichtzusammensetzung aus:

- a) 50 bis 80 Gew.-% aminofunktionellem Siliziumoxidsol,
- b) 10 bis 50 Gew.-% ungesättigtem Vinylmonomer, das radikalisch polymerisierbar ist und eine zweite funktionelle Gruppe besitzt, die mit Aminogruppen zu einer chemischen Reaktion befähigt ist,
- c) 0,1 bis 20 Gew.-% fluorhaltigem Carbonsäureester, und
- d) 0,1 bis 5 Gew.-% radikalbildendem Initiator

gelöst.

Die aminofunktionellen Siliziumoxidsol können in an sich bekannter Weise durch Sol/Gel-Technologie durch Hydrolyse und Kondensation von Trialkoxyaminosilanen, wie beispielsweise:

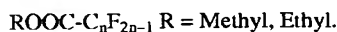
- 3-Aminopropyltriethoxysilan
- 3-Aminopropyltrimethoxysilan
- 3-Aminopropylmethyldiethoxysilan
- N-Aminoethyl-3-aminopropyl-trimethoxysilan
- 3-Ureidopropyl-triethoxysilan

hergestellt werden. Die Hydrolyse erfolgt vorzugsweise in Wasser/Alkohol-Gemischen, wobei neben den Aminosilanen auch Tetraalkoxysilane oder Alkyltrialkoxysilane zusätzlich bei der Solherstellung zugesetzt werden können.

Ungesättigte Vinylmonomere im Sinne der Erfindung sind radikalisch polymerisierbare Verbindungen, die neben der Vinyl- oder Acrylgruppe eine zweite funktionelle Gruppe enthalten, die mit Aminogruppen bei einer Temperatur unter 100°C reagieren können. Als zweite funktionelle Gruppe kann enthalten sein:

1. eine weitere Acryl- oder Methacrylgruppe, wie beispielsweise in Butandioldiacrylat, Ethylenglykoldiacrylat, Trimethylolpropandiacrylat, Pentaerythritetraacrylat, Triacrylformal.
2. eine Methylolgruppe, wie beispielsweise in N-methylolacrylamid.
3. eine Epoxidgruppe, wie beispielsweise in Glycidylmethacrylat.

Als fluorhaltige Carbonsäureester eignen sich Verbindungen der allgemeinen Strukturformel:



Beispiele für solche fluorhaltigen Ester sind:

Ethylheptafluorobutyrat Ethylpentafluorobenzoat.

Als radikalbildende Initiatoren können alle bekannten organischen Peroxide oder Azoverbindungen enthalten sein, die in organischen Lösungsmitteln ausreichend löslich sind und im Temperaturbereich von 35 bis 90°C durch thermischen Zerfall genügend freie Radikale bilden. Beispiele für solche Verbindungen sind:

Dibenzoylperoxid

tert.-Butylperoxi-2-ethylhexanoat

Cyclohexanonperoxid

tert.-Butylperbenzoat

Azoisobuttersäuredinitril (AIBN).

Erfindungsgemäß können auch Initiatoren enthalten sein, die bei UV-Bestrahlung Radikale bilden und dadurch die Vernetzung zu Hybridpolymeren realisieren. Beispiele für solche UV-Initiatoren sind:

1-Hydroxycyclohexylphenylketon

2-Ethylhexyl-p-dimethylaminobenzoat

Benzophenon.

Neben diesen 4 Komponenten kann die Schutzschicht bei speziellen Anwendungen bzw. Anforderungen zur Erzielung spezieller Eigenschaften auch noch weitere Komponenten enthalten, wie beispielsweise Pigmente zur Erzielung einer definierten Rauigkeit, Tenside oder andere Fluorverbindungen.

Der Antrag der Schutzschicht kann durch an sich bekannte Beschichtungsverfahren, wie beispielsweise Sprühhung, Tauchung Rakelantrag u. a. erfolgen.

Die erfindungsgemäße Schutzschicht zeichnet sich dadurch aus, daß sie sehr gut sowohl auf Kunststoffen wie auch anderen Substraten haftet. Sie ist transparent und läßt sich bereits bei einer Temperatur von 50 bis 90°C, vorzugsweise bei 60 bis 85°C, zu sehr harten, kratzfesten Schichten vernetzen. Ein weiterer Vorteil ist, daß sie simultan zur Kratzfestigkeit eine antiadhäsive Wirkung zeigt, ohne daß die mechanischen Eigenschaften beeinträchtigt sind. Sie eignet sich zur Beschichtung von Kunststoffen wie Polymethylmethacrylat, Polycarbonat oder Polyester und ergibt transparente Schutzschichten mit verminderter Kratzanfälligkeit und geringer Verschmutzungsanfälligkeit. Der Einsatz fluorhaltiger Esterverbindungen besitzt den Vorteil einer schnellen Reaktion zur Bildung einer festen Si-Fluor-Fixierung.

Es ist weiterhin möglich, diese Schichten auch auf Metallen, wie beispielsweise Aluminium oder Edelstahl aufzubringen. Im Ergebnis solcher Metallbeschichtung wird deren Fingerprintempfindlichkeit stark reduziert. Weiterhin eignen sich die Schutzschicht auch als Trennschicht für Formen, wie beispielsweise Gießformen, um das Formgut leicht und verletzungsfrei aus diesen zu entfernen.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

(Herstellung eines aminofunktionellen Siliziumoxidsols)

In einem 2,5 Liter-Glasreaktor, der mit Rührung und Innenthermometer versehen ist, werden 1,2 Liter Ethanol und 300 ml dest. Wasser gemischt. Zu dieser Mischung werden innerhalb von 30 min unter Rührung 300 ml Aminopropyltriethoxysilan zugegeben. Die Rührung wird 8 h fortgesetzt und das Sol vor Einsatz 3 Tage gealtert.

Beispiel 2

(Herstellung eines fluordotierten, aminofunktionellen Siliziumoxidsols)

In einem 1 Liter-Glasreaktor, der mit Rührung und Innenthermometer versehen ist, werden 400 ml Ethanol und 100 ml dest. Wasser gemischt. Dazu werden unter Rührung innerhalb von 15 min 100 ml Aminopropyltriethoxysilan zugegeben und die Rührung bei Raumtemperatur 8 Stunden fortgesetzt. Zu dieser Mischung werden 2,4 g Tridecafluorooctyltriethoxysilan zugetropft und 3 Stunden gerührt. Das modifizierte Sol wird dann noch 3 Tage vor Einsatz bei Raumtemperatur gealtert.

Beispiel 3

In einem rührbaren Mischgefäß werden folgende Komponenten bei Raumtemperatur gemischt:

400 ml Sol aus Beispiel 1

0,7 g Ethylheptafluorobutyrat

16,4 ml N-Methylolacrylamid (48%ig in Wasser)

4,8 ml Initiator (tert. Butylperoxiethylhexanoat, 10%ig in Aceton).

Mit dieser Lösung wird eine 180 µm starke Polyesterfolie in bekannter Weise mittels Rakel so beschichtet, daß eine Trockenschichtdicke von 3,8 µm erhalten wird. Die luftgetrocknete Schicht wird zur Vernetzung 45 min bei 85°C gehärtet.

Die Charakterisierung der Kratzfestigkeit erfolgt nach DIN 52347 mittels Taber Abraser 5131 der Firma TABER Industries, indem der Glanzverlust nach jeweils 500 Zyklen bestimmt wird (Reibrad Typ CS 10, Auflagekraft 2,5 N).

Die Messung des Glanzverlustes erfolgt mit einem Reflexometer Typ REFO 3-A der Firma Dr. Lange GmbH bei einem Reflexionswinkel von 20°. Als Maß für die antiadhäsive Wirkung wird der Randwinkel (Wasser) bei 23° mit einem Kontaktwinkelmeßgerät G 10 der Firma Krüss bestimmt.

Folgende Ergebnisse werden erhalten:

Polyesterfolie ohne Schutzschicht: 89,8% Glanzverlust

mit Schutzschicht: 12,7%

Es wird ein Randwinkel von 102° erhalten.

Beispiel 4

Analog zu Beispiel 3 wird folgende Zusammensetzung auf einer Polycarbonatfolie aufgetragen und getrocknet:

350 ml Sol aus Beispiel 1

0,63 g Ethylpentafluorobenzoat

8,9 ml Glycidylmethacrylat

3,8 ml Initiator (tert.-Butylperoxiethylhexanoat, 10%ig in Aceton).

Es wird ein Glanzverlust von 14,1% sowie ein Randwinkel von 103° erhalten.

Beispiel 5

Analog zu Beispiel 3 wird folgende Zusammensetzung auf einer 200 µm starken PMMA-Platte mit einer Trockenschichtdicke von 2,1 µm aufgetragen:

400 ml Sol aus Beispiel 1

0,7 g Ethylheptafluorobutyrat

10 g Butandiolacrylat

3,5 ml Initiator (tert. Butylperoxiethylhexanoat, 10%ig in Aceton).

Es wird eine klare Schicht erhalten, die bei 65°C 45 min getrocknet wird. Es wird nach Taber Abraser-Test ein

Glanzverlust von 13,4% und ein Randwinkel von 98° erhalten.

Beispiel 6

Analog zu Beispiel 3 wird folgende Zusammensetzung auf gebürsteten Edelstahl und poliertem Aluminium mit einer Schichtstärke von 0,5 µm aufgetragen:

400 ml Sol aus Beispiel 2

0,2 g Ethylheptafluorobutyrat

15 ml N-Methylolacrylamid (48%ig)

3 ml Glycidylmethacrylat

6 ml Initiator (tert. Butylperoxyethylhexanoat, 10%ig in Aceton).

Nach Lufttrocknung bei Raumtemperatur wird die Schicht 30 min bei 90°C gehärtet.

Es wird ein Randwinkel von 106° erhalten. Bei Fingerkontakt zeigen die beschichteten Flächen eine stark verminderte Fingerprintempfindlichkeit. Im Vergleich zur unbeschichteten Oberfläche werden nur kontrastarme, helle Abdrücke erhalten, die sich leicht rückstandlos entfernen lassen.

Patentansprüche

1. Beschichtungszusammensetzung zur Herstellung einer Schutzschicht mit antiadhäsiven Eigenschaften auf der Basis von Hybridpolymeren, **dadurch gekennzeichnet**, daß in der Beschichtungszusammensetzung
 - 50 bis 80 Gew.-% aminofunktionelles Siliziumoxidsol,
 - 10 bis 50 Gew.-% ungesättigte Vinylmonomere, die radikalisch polymerisierbar sind und eine zweite funktionelle Gruppe besitzen, die mit Aminogruppen zu einer chemischen Reaktion befähigt ist,
 - 0,1 bis 20 Gew.-% fluorhaltige Carbonsäureester, und
 - 0,1 bis 5 Gew.-% radikalbildender Initiator enthalten sind.
2. Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 1, bei der als ungesättigtes Vinylmonomeres N-Methylolacrylamid enthalten ist.
3. Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, bei der als ungesättigtes Vinylmonomeres Glycidylacrylat enthalten ist.
4. Schutzschicht für feste Werkstoffe, die durch Auftrag einer Beschichtungszusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 und deren Vernetzung gebildet ist.
5. Schutzschicht gemäß Anspruch 4, die durch Vernetzung gebildet bei einer Temperatur unterhalb 100°C ist.
6. Verwendung einer Beschichtungszusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 als Schutzschicht auf Kunststoffen, insbesondere Polyester, Polycarbonat oder Polyacrylat, Keramiken, Papier oder auf Metalloberflächen oder als Trennschicht für Kunststoff- oder Metallformen dient.